

(43) Date of publication of application : 30.11.1992

C08J 9/04  
// C08L 23:10

(72)Inventor : SENUMA AKITAKA  
KOTANI KUNIO  
TSUKADA KIROKU

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. polypropylene-based resin is blended with (B) 0.01–10 pts.wt. lower alkenyl group-containing organopolysiloxane, (C) 1–30 pts.wt. blowing agent (e.g. azobisisobutyronitrile) having 100–200° C foaming temperature (Tf) and (D) 0.2–10 pts.wt. organic peroxide (e.g. succinic acid peroxide) having 110–220° C 10 minutes half-life period temperature (Tp) and satisfying  $-10^{\circ}\text{C} \leq T_p - T_f \leq 50^{\circ}\text{C}$ , molded into a given shape at  $\leq$  the decomposition temperature of the blowing agent and  $\leq$  the decomposition temperature of the organic peroxide and heated to 130–300° C.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342743

(43) 公開日 平成4年(1992)11月30日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 J 9/04

// C 0 8 L 23:10

識別記号

C E S

庁内整理番号

8927-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-144148

(22) 出願日 平成3年(1991)5月21日

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72) 発明者 瀬沼 昭高

神奈川県横浜市神奈川区斉藤分町21-3

(72) 発明者 小谷 邦雄

神奈川県横浜市神奈川区神大寺3丁目5番  
10-104

(72) 発明者 塚田 喜六

神奈川県横浜市港南区最戸1-17-2-  
406

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体用組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体用組成物を提供することにある。

【構成】 本発明は、

a) プロピレン系樹脂 100重量部、

b) 低級アルケニル基含有オルガノポリシロキサン0.  
01~10重量部、

c) 発泡温度 (T<sub>f</sub>) が100~200℃の範囲である  
発泡剤1~30重量部、及び

d) 10分間半減温度 (T<sub>p</sub>) が110~220℃である  
有機過酸化物0.2~10重量部 (但し-10℃≤T<sub>p</sub>-T<sub>f</sub>≤50℃)

を含有してなる連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体用組成物に関する。上記組成物を所定の温度で加工し、加熱することによって連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) プロピレン系樹脂 100重量部、

b) 低級アルケニル基含有オルガノポリシロキサン0.01~10重量部、

c) 発泡温度 (Tf) が100~200℃の範囲である発泡剤1~30重量部、及び

d) 10分間半減温度 (Tp) が110~220℃である有機過酸化物0.2~10重量部 (但し  $-10^{\circ}\text{C} \leq T_p - T_f \leq 50^{\circ}\text{C}$ )

を含有してなる連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体用組成物。 10

【請求項2】 請求項(1)の連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体用組成物を発泡剤の分解温度以下で、かつ有機過酸化物の分解温度以下で所定の形状に加工し、それを130~300℃に加熱する事の特徴とする連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項3】 請求項(2)の製造方法で作られた連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体用組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、耐熱性、機械的特性、耐化学薬品性に優れた連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体が作られる樹脂組成物に関し、該発泡体は、防振材、緩衝材、保温材、自動車内装材、各種マット材、等に利用され、特に各種フィルター材として好適である。

## 【0002】

【従来の技術】 プロピレン系樹脂は立体規則性に配位した高結晶性樹脂であるので、エチレン系樹脂と比較して融点が約30~50℃高く耐熱性に優れ、機械的強度も優れているので、従来よりこれを素材とした発泡体が提案されてきた。プロピレン系樹脂は、エチレン系樹脂に比較して融点が高く、また熔融粘度が低く、かつ、融点付近で急激な粘度変化を生じ、押出発泡に適した温度範囲が極めて狭い。従って、プロピレン系樹脂に発泡剤を均一に混練することは困難であり、仮に混練できたとしても、高い分解温度をもつ発泡剤しか使用できず、発泡剤の選択の幅が狭い。また、発泡に適正な熔融粘度を得るために、有機過酸化物で架橋することも、ポリエチレン発泡技術の転用として考えられるが、ポリプロピレンの分子構造上、第3級炭素を含有するため、架橋反応より分解反応が優先し架橋助剤を用いないと有効な効果は得られない。 30

【0003】 これらの問題点を解決するため、プロピレンと他のモノマーを共重合させることにより、ポリマーの融点を降下させ、広い温度範囲にわたり熔融粘度が比較的高かつ熔融粘度の変化が少ない様にすることが提案されている (特公昭60-26418、特公昭61-1460等)。また、熔融粘度を降下させないためにス 50

チレン-イソブレンブロック共重合体を配合した提案もある (特公昭60-39697)。さらに、プロピレン系樹脂をアルコキシ基含有ビニルシランで変成し、水架橋することにより、熔融粘度を比較的高くする方法も提案されている (特公昭61-18933)。これらの方法によりプロピレン系樹脂を素材とする発泡体は工業的に製造される様になったが、その気泡構造はすべて独立気泡であり、連続気泡のものは提案されたことはない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来のプロピレン系樹脂発泡体が独立気泡構造のものであり、通気性、柔軟性、可撓性等に劣り、特に通気性は全くないので、濾過材としての用途には用いられないので、これらを解決するため、連続気泡型のプロピレン系樹脂発泡体を提案することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 プロピレン系樹脂は、前述した様に融点が高く、結晶の融解温度以上では急激に粘度が低下するので、発泡剤の混練と、発泡が均一にかつ微細なセルを与える適正な熔融粘度の付与が発泡体を作る上で重要な技術上のポイントであり、また連続気泡型発泡体にするには特別の手段が必要となる。

【0006】 本発明者等は、エチレン系樹脂を素材とし、連続気泡型発泡体を得る技術については、多数の特許を出願している (特公昭60-49657号、特開昭60-124632号、同62-89738号、同62-89739号、同62-89741号、同62-89742号、同63-113034号、同63-113035号、同63-126733号、特願昭63-260620号、同63-260621号、特願平1-154636号、同1-154637号、同1-264419号、同1-276149号等)。本発明は、これらの技術を発展させ、プロピレン系樹脂に適用し、完成させたものである。

【0007】 即ち、本発明は、

(1) a) プロピレン系樹脂 100重量部、

b) 低級アルケニル基含有オルガノポリシロキサン0.01~10重量部、

c) 発泡温度 (Tf) が100~200℃の範囲である発泡剤1~30重量部、及び

d) 10分間半減温度 (Tp) が110~220℃である有機過酸化物0.2~10重量部 (但し  $-10^{\circ}\text{C} \leq T_p - T_f \leq 50^{\circ}\text{C}$ )

を含有してなる連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体用組成物；

(2) 上記(1)の連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体用組成物を発泡剤の分解温度以下で、かつ有機過酸化物の分解温度以下で所定の形状に加工し、それを130~300℃に加熱する事の特徴とする連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体の製造方法；

(3) 上記(2)の製造方法で作られた連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体である。

【0008】本発明において、プロピレン系樹脂とはプロピレンを主成分とする重合体であり、プロピレン単独重合体、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィン(エチレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等)とのブロック又はランダム共重合体であり、MFR(メトルフローレート)は、0.1~20(g/min 230℃)で好適には0.2~10である。0.1未満であると発泡剤との混練が困難であり、また押出加工性も悪く、20よりも大であると熔融粘度が低下し発泡が困難となる。具体例としては、ポリプロピレン、プロピレン-エチレンブロック又はランダム共重合体、プロピレン-ブテン-1ブロック又はランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1、ランダム又はブロック共重合体等があげられる。

【0009】本発明において低級アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとは、一般式

【化1】



(式中、 $R^1$  はアルケニル基、 $R^2$  はアルケニル基を含まない非置換又は置換1価炭化水素基、 $0 < a < 1$ 、 $0.5 < b < 3$ 、 $1 < a + b < 3$ )で表わされるものである。 $R^1$  の具体例としては、ビニル、アリル、イソプロペニル、アクリル、メタクリル等で $R^2$  はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、等の脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、キシリル、クメニル、メシチル、ベンジル、フェネチル、ステチル等の芳香族炭化水素基、シクロヘキシル基、シクロブチル基等の脂環式炭化水素基など、アルケニル基を含まない非置換又は置換1価炭化水素基を表わし、これらはその同種又は異種の組合せであってもよい。また、 $a$  は0より大きく、1未満であることが必要であり、好ましくは0.0004~0.06である。 $a$  が0であるとエチレン系樹脂との反応が起こらず望ましくないし、また1以上であると本発明の組成物より製造された発泡体が硬くなりすぎて望ましくない。 $b$  は0.5より大きく、3未満であることが必要であり、好ましくは1~2である。 $b$  が0.5以下であると本発明の組成物の混練が困難で加工性が低下するし、3以上であると本発明の組成物より製造された発泡体が硬くなりすぎて望ましくない。本発明において、低級アルケニル基含有オルガノポリシロキサンの使用量は0.01~10重量部であり、0.01重量部以下であると、連続発泡体にならず、10重量部以上であっても、連続発泡体にする効果が飽和点に達し、にじみ出し現象がおこり、望ましくない。本発明のオルガノポリシロキサンの分子構造は(A)式の範囲内であれば、直鎖状、分枝鎖状、環状、網状、立体網状等のいずれのものであってもよい。具体例としてはビニルメチ

ルジメチルポリシロキサン、ビニルメチルフェニルメチルジメチルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0010】本発明において使用される発泡剤は、発泡温度が100℃から220℃であり、望ましくは分解温度が使用するプロピレン系樹脂の結晶融点以上のものが望ましく、促進剤あるいは助剤を併用して、分解温度をこの範囲に調節したものもこれに含まれる。例として、次のものが挙げられる。アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾカーボンアミド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン。発泡剤の量は1~30重量部必要である。1重量部未満では、発泡の効果がほとんど無く、30部より多いと、発泡時に無駄に大気中に逃散する発泡剤分解物の量が増えるだけで、効率が悪い。

【0011】本発明に用いる有機過酸化物は、分解温度が半減期10分間で110~220℃のもの、すなわち10分間半減温度が110~220℃のものが好ましく、このようなものとしては、例えば次のものを挙げるることができる。ただし、括弧内は分解温度(℃)である。コハク酸ペルオキシド(110)、ベンゾイルペルオキシド(110)、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート(113)、p-クロロベンゾイルペルオキシド(115)、t-ブチルペルオキシイソブチレート(115)、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート(135)、t-ブチルペルオキシラウレート(140)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン(140)、t-ブチルペルオキシアセテート(140)、ジ-t-ブチルジペルオキシフタレート(140)、t-ブチルペルオキシマレイン酸(140)、シクロヘキサノンペルオキシド(145)、t-ブチルペルオキシベンゾエート(145)、ジクミルペルオキシド(150)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(155)、t-ブチルクミルペルオキシド(155)、t-ブチルヒドロペルオキシド(158)、ジ-t-ブチルペルオキシド(160)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3(170)、ジ-イソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド(170)、p-メンタンヒドロペルオキシド(180)、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロペルオキシド(213)。

【0012】本発明において有機過酸化物の量は0.2~10重量部必要である。0.2重量部未満では組成物の加熱時に樹脂の粘度がほとんど上昇せず、樹脂層がへたってしまう。10重量部より多くても架橋効率の上昇は少ない。次に、本発明においては、有機過酸化物の10分間半減温度を $T_p$ とし、発泡剤の発泡温度を $T_f$ としたとき、下記の式

$$-10^\circ\text{C} \leq T_p - T_f \leq 50^\circ\text{C}$$

を満たすように有機過酸化物と発泡剤を選択して組合せることが必要である。すなわち、このような組合せを用いることにより、組成物を加熱し、しかる後冷却すれば、連続気泡あるいは一部に独立気泡を含む連続気泡の発泡体を得られる。

【0013】本発明において組成物には必要によりポリエチレン等のエチレン系樹脂、酸化安定剤、紫外線安定剤、無機充填剤、顔料、難燃剤、ゴム類などを配合することができる。本発明の組成物を加熱する際の温度は、発泡および架橋が行なわれるために必要な温度以上であり、具体的には130～300℃の間にある。本発明において有機過酸化物の分解温度は純粋な製品の半減期10分間における温度で示しているため、この温度以下でも架橋が進行する。目的により、加熱は常圧下でも加圧下でも行なうことができる。

【0014】本発明の連続気泡型プロピレン系樹脂発泡体を作るには、各成分を混合して、発泡剤又は化学発泡剤の分解温度以下で混練して、混練物から所定の形状物、例えば、シート、棒、球等をつくり、これらを金型を用いて、又は金型を用いないで、発泡剤又は化学発泡剤の分解温度以上でかつ $T_p - T_f \leq 50^\circ\text{C}$ を満たす温度で加熱する（加圧してもよい）ことによって得られる。以下に本発明の実施例を示す。

【0015】

【実施例】

#### 実施例1

耐衝撃性ポリプロピレンJ-409（東燃化学製）20kg、アゾジカーボンアミド系発泡剤「セルマイクC-2」（発泡温度204℃：三協化成製）2kg、有機過酸化物「パーカドックス14」（分解温度158℃：化薬ヌーリー製）40g、酸化防止剤「イルガノックス1010」（チバガイギー製）10g、23℃における粘度が300000CPでメチルビニルシリコン含有量1.0%のシリコンガムストック（日本ユニカー製）600gを森山製作所製DS20-40MWA-H型ニーダーで160℃で10分間混練した。ブレードの回転数は45rpmであった。この混練物をベレット化した。このベレットを150℃で圧縮成形法により厚さ1mmのシートとした。圧力、時間はそれぞれ100kg/cm<sup>2</sup>、5分間であった。このシートをポリエステルシートの上に置き、200℃のオープンに入れたところ、9分間で均一に発泡した。この発泡体を取りだし、室温にまで放冷したところ、厚さ10mm、平均気泡径0.5mmの発泡体を得られた。発泡体の密度は0.073g/cm<sup>3</sup>であった。この発泡体を90℃の温水に10分間浸漬した後、厚さを測定したところ10mmであった。また、発泡体を23℃の水中で圧縮と緩和を繰り返し、強制的に吸水させたところ、1cm<sup>3</sup>当り8.5gの吸水があった。

【0016】比較例1

実施例1と同様にしてシリコンガムストックの代わりに23℃における粘度が300000CPのジチルポリシロキサン（日本ユニカー製）を使用してシートを得た。このシートをポリエステルシートの上に置き、200℃のオープンに入れたところ、9分間で発泡した。この発泡体を取りだし、室温にまで放冷したところ、厚さ10mmの発泡体となったが、平均長径5mm、平均短径1mmの気泡径の荒れた気泡の発泡体であった。

【0017】比較例2

実施例1と同様にして架橋剤を使用せずにシートを得た。このシートをポリエステルシートの上に置き、200℃のオープンに入れたところ、9分間で発泡した。この発泡体を取りだし、室温にまで放冷したところ、厚さ10mmの発泡体となったが、平均長径5mm、平均短径1mmの気泡径の荒れた気泡の発泡体であった。

【0018】実施例2

耐衝撃性ポリプロピレンJ-409（東燃化学製）18kg、低密度ポリエチレンNUCG-5381（日本ユニカー製）700g、アゾジカーボンアミド系発泡剤「セルマイクC-2」（発泡温度204℃：三協化成製）2kg、有機過酸化物「パーカドックス14」（分解温度158℃：化薬ヌーリー製）40g、酸化防止剤「イルガノックス1010」（チバガイギー製）10g、23℃における粘度が300000CPでメチルビニルシリコン含有量1.0%のシリコンガムストック（日本ユニカー製）600gを森山製作所製DS20-40MWA-H型ニーダーで160℃で10分間混練した。ブレードの回転数は45rpmであった。この混練物をベレット化した。このベレットを150℃で圧縮成形法により1mm厚さのシートとした。圧力、時間はそれぞれ100kg/cm<sup>2</sup>、5分間であった。このシートをポリエステルシートの上に置き、200℃のオープンに入れたところ、9分間で均一に発泡した。この発泡体を取りだし、室温にまで放冷したところ、厚さ10mm、平均気泡径0.4mmの発泡体を得られた。この発泡体を90℃の温水に10分間浸漬した後、厚さを測定したところ10mmであった。また、発泡体を23℃の水中で圧縮と緩和を繰り返し、強制的に吸水させたところ、1cm<sup>3</sup>当り8.8gの吸水があった。

【0019】比較例3

低密度ポリエチレンNUCG-5381（日本ユニカー製）20kg、アゾジカーボンアミド系発泡剤「セルマイクC-2」（発泡温度204℃：三協化成製）2kg、有機過酸化物「パーカドックス14」（分解温度158℃：化薬ヌーリー製）40g、酸化防止剤「イルガノックス1010」（チバガイギー製）10g、23℃における粘度が300000CPでメチルビニルシリコン含有量1.0%のシリコンガムストック（日本ユニカー製）600gを森山製作所製DS20-40MWA-H型ニーダーで160℃で10分間混練した。プレ

7

ードの回転数は45rpmであった。この混練物をペレット化した。このペレットを150℃で圧縮成形法により1mm厚さのシートとした。圧力、時間はそれぞれ100kg/cm<sup>2</sup>、5分間であった。このシートをポリエステルシートの上に置き、200℃のオープンに入れたところ、7分間で均一に発泡した。この発泡体を取りだし、室温にまで放冷したところ、厚さ10mm、平均気泡径0.2mmの発泡体を得られた。この発泡体を90℃の温水に10分間浸漬した後、厚さを測定したところ11mmであった。

### 【0020】実施例3

ポリプロピレンBJ-315（東燃化学製）18kg、低密度ポリエチレンNUCG-5381（日本ユニカー製）700g、アゾジカーボンアミド系発泡剤「セルマイクC-2」（発泡温度204℃：三協化成製）2kg、有機過酸化物「パーカドックス14」（分解温度158℃：化薬ヌーリー製）40g、酸化防止剤「イルガノックス1010」（チバガイギー製）10g、23℃における粘度が300000CPでメチルビニルシリコン含有量1.0%のシリコンガムストック（日本ユニカー製）600gを森山製作所製DS20-40MW

8

A-H型ニーダーで170℃で10分間混練した。プレードの回転数は45rpmであった。この混練物をペレット化した。このペレットを160℃で圧縮成形法により1mm厚さのシートとした。圧力、時間はそれぞれ100kg/cm<sup>2</sup>、5分間であった。このシートをポリエステルシートの上に置き、200℃のオープンに入れたところ、9分間で均一に発泡した。この発泡体を取りだし、室温にまで放冷したところ、厚さ10mm、平均気泡径0.5mmの発泡体を得られた。発泡体の密度は0.08g/cm<sup>3</sup>であった。この発泡体を90℃の温水に10分間浸漬した後、厚さを測定したところ20mmであった。また、発泡体を23℃の水の中で圧縮と緩和を繰り返し、強制的に吸水させたところ、1cm<sup>3</sup>当り8.0gの吸水があった。

### 【0021】

【発明の効果】本発明によって得られる発泡体は耐熱性、機械的特性、耐化学薬品性等にすぐれており、均一な気泡径を有しているため、建材用資材、農業用資材、フィルター、自動車内壁面クッション、培養床材等に適用できる。特に気泡は連続気泡体であるので、フィルター用として好適である。